

1-0 / 522488

26 JUL 2005

REC'D 15 AUG 2003

PCT/JP 03/08258

WIPO PCT

30.06.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 7月31日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-223190  
[ST. 10/C]: [JP2002-223190]

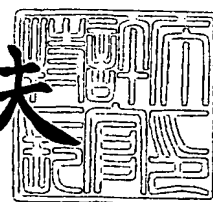
出 願 人  
Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3061459

【書類名】 特許願

【整理番号】 R6851

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特  
許出願

【提出日】 平成14年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 29/38

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 - 1   大阪大学工学研究科内

    【氏名】 佐々木 孝友

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 - 1   大阪大学工学研究科内

    【氏名】 森 勇介

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 - 1   大阪大学工学研究科内

    【氏名】 吉村 政志

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 - 1   大阪大学工学研究科内

    【氏名】 川村 史朗

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 - 1   大阪大学工学研究科内

    【氏名】 大前 邦途

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 - 1   大阪大学工学研究科内

    【氏名】 岩橋 友也

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 - 1   大阪大学工学研究科内

    【氏名】 森下 昌紀

【特許出願人】

【識別番号】 801000061

【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化ガリウム単結晶の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化ガリウム (GaN) 単結晶の製造方法であって、窒素 (N) 含有ガス存在下、ガリウム (Ga) と、ナトリウム (Na) と、アルカリ金属 (Naを除く) およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを溶融し、窒化ガリウムの単結晶を成長させる製造方法。

【請求項2】 アルカリ金属が、リチウム (Li)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) およびフランシウム (Fr) からなる群から選択された少なくとも一つであり、アルカリ土類金属が、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) およびラジウム (Ra) からなる群から選択された少なくとも一つである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 アルカリ金属 (Naを除く) およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属として、カルシウム (Ca) を使用するで請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 ナトリウム (Na) とカルシウム (Ca) の合計に対するカルシウム (Ca) の比率が、0.1~99mol%の範囲である請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 前記溶融の条件が、温度100~1200℃、圧力100Pa~20MPaである請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 窒素 (N) 含有ガスが、窒素 (N<sub>2</sub>) ガスおよびアンモニア (NH<sub>3</sub>) ガスの少なくとも一方である請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 透明単結晶を成長させる請求項1から6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 請求項1から7のいずれかに記載の製造方法により得られた窒化ガリウムの単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、窒化ガリウム (GaN) の単結晶の製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来では、窒化ガリウムの単結晶を得るために、ガリウムと窒素ガスとを直接反応させることが行われていた (J. Phys. Chem. Solids, 1995, 56, 639)。しかし、この場合、1300~1600℃、8000~17000 atm (0.81~1.72 MPa) という超高温高压を必要とする。この問題を解決するために、ナトリウム (Na) フラックス中で窒化ガリウム単結晶を育成する技術 (以下、「Na フラックス法」ともいう) が開発された (例えば、米国特許公報 5868837 号)。この方法によれば、加熱温度が 600~800℃ と大幅に下がり、また圧力も、約 50 atm (約 50 MPa) 程度まで下げることができる。しかし、この方法では、得られる単結晶が黒化し、品質に問題がある。また、この方法は、直接合成する場合に比べ、温度および圧力を大幅に下げることができるとはいえ、まだ、条件としては厳しく、特に圧力のさらなる低下が求められている。

**【0003】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、従来よりも圧力条件を下げることで、得られる単結晶の黒化が防止できる窒化ガリウム単結晶の製造方法の提供を、その目的とする。

**【0004】****【課題を解決するための手段】**

前記目的を達成するために、本発明の窒化ガリウム (GaN) 単結晶の製造方法は、窒素 (N) 含有ガス存在下、ガリウム (Ga) と、ナトリウム (Na) と、アルカリ金属 (Na を除く) およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを溶解し、窒化ガリウムの単結晶を成長させるという製造方法である。

**【0005】**

このように、ナトリウムに加え、アルカリ金属 (Na を除く) 若しくはアルカ

リ土類金属またはそれらの双方を添加すれば、さらに低圧力化を図ることができ、得られる単結晶の黒化を防止し透明化も図ることができる。例えば、カルシウムを加えると、約 15 atm (約 1.5 MPa) 程度にまで圧力を下げることができ、しかも得られる単結晶は無色透明である。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

つぎに、本発明をさらに詳しく説明する。

#### 【0007】

本発明において、アルカリ金属は、リチウム (Li)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) およびフランシウム (Fr) であり、アルカリ土類金属は、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) およびラジウム (Ra) である。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上で併用してもよい。このなかで、好ましいのは、Ca、K、Rb、Cs であり、より好ましいのは Ca である。アルカリ金属およびアルカリ土類金属の添加比率 (mol%) は、ナトリウム (Na) とアルカリ金属およびアルカリ土類金属との合計に対し、例えば、0.1~99 mol% の範囲であり、好ましくは、0.1~50 mol% の範囲であり、より好ましくは 2.5~30 mol% の範囲である。また、カルシウム (Ca) を単独で使用する場合、ナトリウム (Na) とカルシウム (Ca) との合計に対するカルシウム (Ca) の比率 (mol%) は、例えば、0.1~99 mol% の範囲であり、好ましくは、0.1~50 mol% の範囲であり、より好ましくは 2.5~30 mol% の範囲である。また、ガリウム (Ga) とナトリウム (Na) との合計に対するナトリウム (Na) の比率 (mol%) は、例えば、0.1~99.9 mol% の範囲であり、好ましくは、30~99 mol% の範囲であり、より好ましくは 60~95 mol% の範囲である。ガリウム：ナトリウム：カルシウムの mol 比は、3.7:9.75:0.25 が、特に好ましい

#### 【0008】

本発明において、前記溶融の条件は、例えば、温度 100~1500℃、圧力 100 Pa~20 MPa であり、好ましくは、温度 300~1200℃、圧力 0

． 0.1MPa～1.0MPaであり、より好ましくは、温度500～1100℃、圧力0.1MPa～6MPaである。

#### 【0009】

本発明において、前記窒素（N）含有ガスは、例えば、窒素（N<sub>2</sub>）ガス、アンモニア（NH<sub>3</sub>）ガス等であり、これらは混合して使用してもよく、混合比率は制限されない。

#### 【0010】

本発明の製造方法は、例えば、図1に示す装置を用いて実施される。図1（A）に示すように、この装置は、ガスボンベ1と、電気炉4と、電気炉4の中に配置された耐熱耐圧容器3とを有す。ガスボンベ1にはパイプ21が接続されており、このパイプ21には、ガス圧力調節器5および圧力調節バルブ25が配置されており、また途中からリークパイプが取り付けられており、その先にはリークバルブ24が配置されている。パイプ21はパイプ22と接続し、パイプ22はパイプ23と接続し、これが電気炉4の中まで進入して耐圧耐熱容器3に接続している。また、図1（B）に示すように、耐圧耐熱容器3の中には、坩堝6が配置され、この中に、ガリウムおよびナトリウムと、アルカリ金属（Naを除く）およびアルカリ土類金属のいずれか若しくは双方とが配置されている。前記坩堝としては、例えば、BN坩堝が使用できる。

#### 【0011】

この装置を用いた窒化ガリウムの単結晶の製造は、例えば、つぎのようにして行われる。まず、坩堝6に、ガリウム、ナトリウム、カルシウム等の材料を入れ、これを耐圧耐熱容器3内に配置する。この耐圧耐熱容器3を、パイプ23の先端部を接続した状態で、電気炉4内に配置する。この状態で、ガスボンベ1から、パイプ（21、22、23）を通して窒素含有ガスを耐圧耐熱容器3内に送ると共に、電気炉4で加熱する。耐圧耐熱容器3内の圧力は、圧力調節器5により調節する。そして、一定時間、加圧、加熱することにより、前記材料を溶融して窒化ガリウムの単結晶を成長させる。その後、得られた単結晶を坩堝から取り出す。

#### 【0012】

## 【実施例】

つぎに、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。

## 【0013】

図1に示す装置を用い、上述と同様にして、窒化ガリウムの単結晶を製造した。すなわち、ガリウム、ナトリウム、カルシウムをBN坩堝に入れ、窒素( $N_2$ )ガス雰囲気下、以下の条件で加熱加圧溶融し、窒化ガリウムの単結晶を育成した。なお、ナトリウムとカルシウムの配合比は、以下に示すように6種類の配合比にした。

## 【0014】

(製造条件)

育成温度: 800℃

育成圧力( $N_2$ ): 30 atm (3.04 MPa)

育成時間: 96時間

使用坩堝: BN坩堝

## 【0015】

(配合割合)

ガリウム(Ga) 1gに対し、以下の表の割合で、ナトリウム(Na)とカルシウム(Ca)と配合した。

サンプルNo.	Na:Ca (mol比)	Na (g)	Ca (g)
1.	9.75:0.25	0.85956	0.038422
2.	9:1	0.79344	0.153688
3.	8.5:1.5	0.74936	0.230531
4.	8:2	0.70528	0.307375
5.	7.5:2.5	0.6612	0.384219
6.	7:3	0.61712	0.461063

## 【0016】



このようにして得られた、6種類の窒化ガリウムの単結晶（サンプル1～6）について、以下の方法により、窒化ガリウムであることの確認および窒化ガリウムの生成量を測定した。また、単結晶の黒化は、目視観察および光学顕微鏡観察により評価した。その結果を以下に示す。なお、比較例として、圧力を5MPaとし、カルシウムを添加しなかった以外は、実施例と同様にして（Ga：Na（質量比）＝3：7）窒化ガリウムの単結晶を製造した。

## 【0017】

（窒化ガリウムの確認）

窒化ガリウムの確認は、元素分析（EDX）、ホトルミネセンス（PL）により行った。元素分析は、電子顕微鏡により試料の位置を確認しながら、加速電圧15kVの電子線照射により行った。ホトルミネセンス測定は、常温でヘリウム-カドミウムレーザー光照射により行った。

## 【0018】

（窒化ガリウム生成量の測定方法）

得られた結晶について粒径分布測定を行い、存在割合を計算することで測定した。

## 【0019】

サンプルNo.	Na：Ca（モル比）	Ga 1.00（g）に対する 窒化ガリウムの生成量（g）
1.	9.75：0.25	0.09102
2.	9：1	0.16016
3.	8.5：1.5	0.11704
4.	8：2	0.13543
5.	7.5：2.5	0.13827
6.	7：3	0.01699
比較例	（Naのみ）	0.01549

## 【0020】

上記のように、実施例の場合は、低圧力で窒化ガリウムの単結晶を得ることができ、しかもナトリウムのみを用いた比較例に比べ、生成量が同等かそれ以上で

あった。

#### 【0021】

図2に、実施例の窒化ガリウムの単結晶の写真を示す。同図において、上は、サンプルNo. 1の単結晶の写真であり、下は、サンプルNo. 2の単結晶の写真である。同図において、左は、光学顕微鏡写真で、倍率は上下とも245倍であり、右は、SEM写真で、上は6000倍、下は15000倍の倍率である。同図に示すように、これらの単結晶は、無色透明で高品質であった。その他のサンプルも、同様に、無色透明で高品質であった。これに対し、比較例の単結晶は黒化していた。

#### 【0022】

(実施例2)

育成圧力 ( $N_2$ ) を 15 atm に設定して、窒化ガリウムの単結晶を製造した。また、ガリウム (Ga) 1 g に対し、ナトリウム (Na) 0.74936 g、カルシウム (Ca) 0.153688 g を配合した ( $Na : Ca = 9 : 1$ )。これら以外は、実施例1と同様にして窒化ガリウムの単結晶を製造した。その結果、得られた窒化ガリウムの生成量は、0.06902 g であった。

#### 【0023】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明の製造方法によれば、従来よりも、低圧力で黒化していない高品質の窒化ガリウムの単結晶が製造できる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

(A) および (B) は、窒化ガリウムの単結晶を製造する装置の一例の構成を示す概略図である。

##### 【図2】

本発明の製造方法の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡写真である。

##### 【符号の説明】

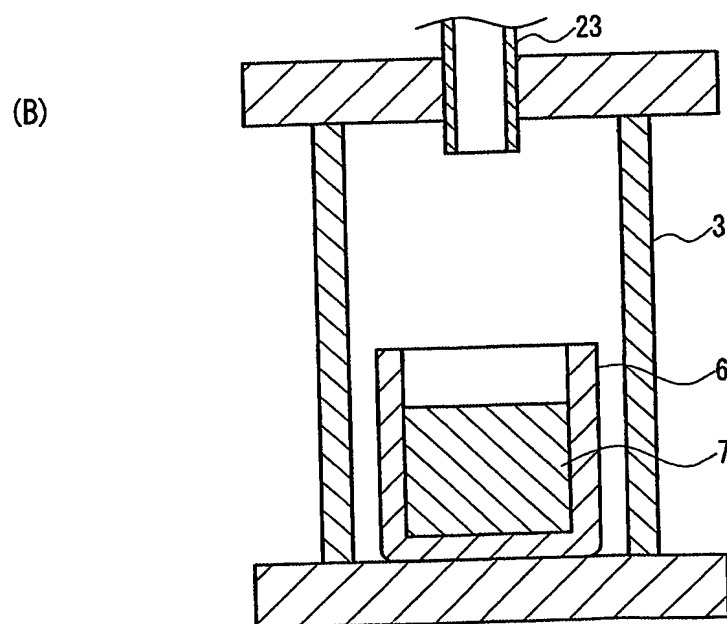
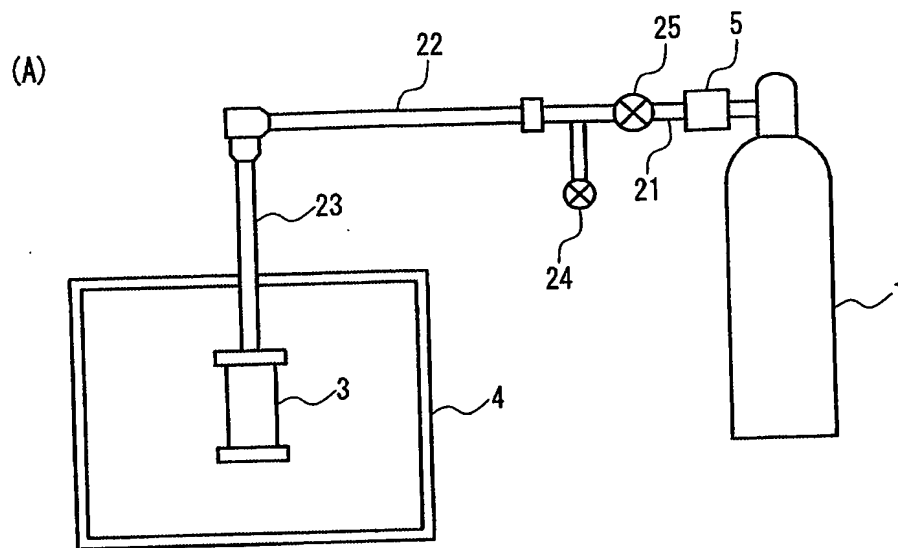
1 ガスボンベ

- 3 耐圧耐熱容器
- 4 電気炉
- 5 圧力調節器
- 6 坩堝
- 7 材料
- 21、22、23 パイプ
- 24、25 バルブ

【書類名】

図面

【図 1】



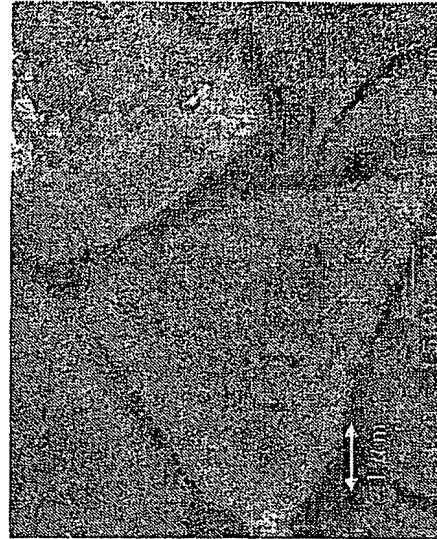
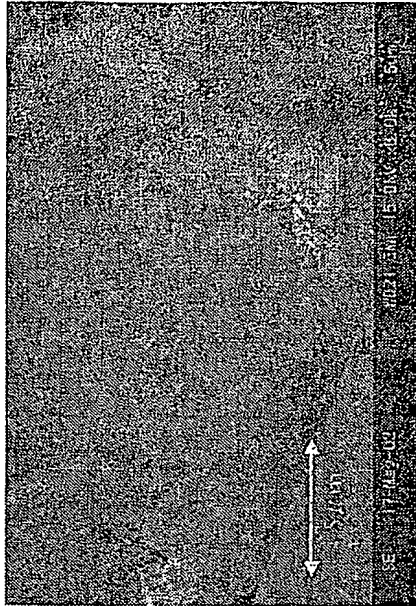
特願 2 0 0 2 - 2 2 3 1 9 0

ページ： 2/



【図 2】

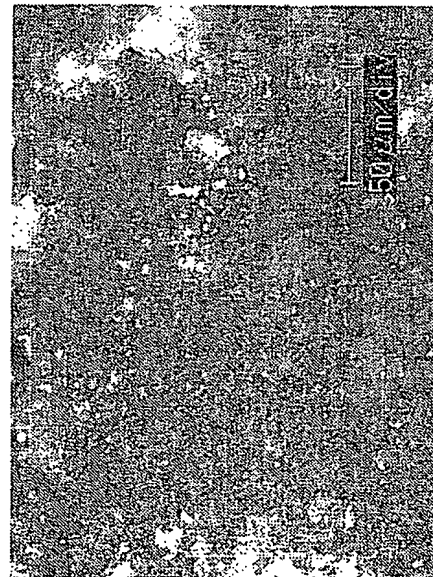
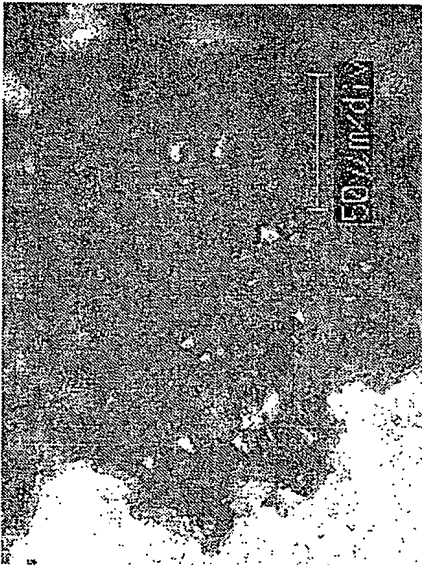
出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 1 4 5 9



9.75:0.25



9:1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低圧力で黒化しない高品質の窒化ガリウムを製造する。

【解決手段】 窒素ガス雰囲気下、ガリウム、ナトリウムおよびカルシウムを BN 坩堝に入れて、温度 800℃、圧力 30 atm (約 0.3 MPa) で、溶融し、単結晶を 96 時間育成する。ガリウム：ナトリウム：カルシウムの mol 比は、3.7 : 9.75 : 0.25 が好ましい。図 2 の走査電子顕微鏡写真に示すように、得られる単結晶は無色透明で、高品質である。なお、カルシウムに加え若しくはカルシウムに代えて、そのアルカリ金属 (Na を除く) やアルカリ土類金属 (Ca を除く) を添加しても良い。

【選択図】 図 2

特願 2002-223190

出願人履歴情報

識別番号

[801000061]

1. 変更年月日

2001年 9月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内

氏 名

財団法人大阪産業振興機構